

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 33 20 468 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:
C 07 D 307/60

⑳ Aktenzeichen: P 33 20 468.3
㉑ Anmeldetag: 7. 6. 83
㉒ Offenlegungstag: 15. 12. 83

DE 33 20 468 A 1

㉓ Innere Priorität: 09.06.82 DE 32216912

㉔ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Hoenl, Hans, Dipl.-Chem.Dr., 6719 Obersulzen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden

Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyolefin in Gegenwart von 0.001 bis 2 Gew.% an β -Bromstyrol oder 1.4-Benzochinon, bezogen auf das Reaktionsgemisch.
(33 20 468)

07.06.83

3320468

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/35962

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyolefin, das ein mittleres Molekulargewicht von 200 bis 100 000 besitzt, bei einer Temperatur von 150 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 20 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von 0,001 bis 2 Gew.% 3-Bromstyrol oder
- 10
- 1,4-Benzochinon, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von 0,005 bis
- 15
- 0,2 Gew.% 3-Bromstyrol durchführt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von 0,005 bis
- 20
- 0,5 Gew.% 1,4-Benzochinon durchführt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefin Polyisobuten verwendet.

25

30

35

BASF Aktiengesellschaft

Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur
5 Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden.

Alkenylbernsteinsäureanhydride, speziell Polyisobutenyl-
bernsteinsäureanhydride, oder deren Imide sind als Schmier-
ölzusätze gebräuchlich. Als sogenannten "ashless
10 dispersants" kommt ihnen große Bedeutung zu (J. Falbe und
U. Hasserodt "Katalysatoren, Tenside und Mineralöl-
additive" S. 235 f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
1978).

15 Es ist bekannt, Alkenylbernsteinsäureanhydride durch Umset-
zung von Maleinsäureanhydrid mit Olefinen in der Wärme
herzustellen (US-PS 3 306 907). Allerdings sind die Reak-
tionszeiten für diese Art der Reaktionsführung sehr lang,
und außerdem werden die Alkenylbernsteinsäureanhydride nur
20 in mäßigen Ausbeuten erhalten.

Um eine Verkürzung der Reaktionszeiten zu erreichen,
verwendet man katalytisch wirkende Zusätze. Dabei sind
verschiedenartige Verbindungen als solche Zusatzstoffe
25 beschrieben worden.

In der DE-AS 25 23 692 wird vorgeschlagen, die Reaktion in
Gegenwart von katalytischen Mengen von Brom ablaufen zu
lassen.

30

Weiterhin sind sterisch gehinderte Phenole
(US-PS 3 476 774), Phenothiazin oder halogenierte Kohlen-
wasserstoffe z.B. Bromtrichlormethan oder Tetrabrommethan
(US-PS 3 960 900) für diesen Zweck verwendet worden.

35

07.08.83

3320468

. 3 .

BASF Aktiengesellschaft

- / -

O.Z. 0050/35962

Nach dem Vorschlag der US-PSen 4 028 264 bzw. 3 954 812 können auch α -Bromcarbonylverbindungen bzw. verschiedene Carbonsäurebromide oder N-Bromsuccinimid als Zusatzstoffe herangezogen werden.

5

Schließlich wird in der US-PS 3 935 249 der Einsatz anorganischer Halogenverbindungen empfohlen.

10

Mit Hilfe der erwähnten Zusätze können die Reaktionszeiten zwar verkürzt werden, wogegen die Ausbeuteverbesserungen im allgemeinen verhältnismäßig gering bleiben.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Zusatzstoffe zu finden, die bei vorteilhaften Reaktionszeiten zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute an Alkenylbernsteinsäureanhydriden führen.

20

Dabei zeigte sich, daß Alkenylbernsteinsäureanhydride durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyolefin, das ein mittleres Molekulargewicht von 200 bis 100 000 besitzt, bei einer Temperatur von 150 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 20 bar vorteilhaft erhalten werden, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von 0,001 bis 2 Gew.%

25

β -Bromstyrol oder 1,4-Benzochinon, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt.

30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polyolefin mit Maleinsäureanhydrid und β -Bromstyrol bzw. 1,4-Benzochinon unter Stickstoff umgesetzt.

Der Anteil von β -Bromstyrol bzw. 1,4-Benzochinon liegt dabei vorzugsweise bei 0,005 bis 0,2 Gew.% bzw. 0,005 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

35

Als Polyolefine werden hauptsächlich Oligomere eingesetzt, die sich von α -Olefinen, die aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen, ableiten und die ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 5000 aufweisen, z.B. Oligomere von Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 1-Octen. Aber auch Oligomere von Olefinen mit nicht endständiger Doppelbindung, Copolymere aus den oben erwähnten α -Olefinen und Olefinen mit nicht endständiger Doppelbindung sowie Copolymere aus Isobuten und beispielsweise Butadien, Styrol oder 1,3-Hexadien können verwendet werden. Bevorzugt sind die Oligomere von Isobuten.

Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 200 bis 270°C und einem Druck von 1 bis 20 bar vorgenommen.

Zur Abtrennung leicht flüchtiger Anteile schließt sich eine Vakuumdestillation an. Der Destillationsrückstand wird danach durch Druckfiltration von festen Bestandteilen befreit.

Mit dem erfindungsgemäßen neuen Verfahren lassen sich bei vorteilhafter Reaktionsdauer erhebliche Ausbeuteverbesserungen an Alkenylbernsteinsäureanhydriden erzielen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Als Maß für den Reaktionsumsatz dient dabei die Verseifungszahl, die durch Verseifung der Bernsteinsäureanhydridgruppen mit KOH bestimmt wird. Über den Verbrauch von KOH wird dadurch eine Aussage über die Anzahl der vorhandenen, nun verseiften Anhydridgruppen ermöglicht. Die Verseifungszahl, die in mg KOH je g Produkt gemessen wird, ist dem Reaktionsumsatz direkt proportional.

35

07.08.88

3320468

BASF Aktiengesellschaft

- K -

O.Z. 0050/35962

. 5.

Beispiel 1

100 Teile Polyisobuten (Molekulargewicht 930; Bromzahl 8
nach ASTM 1159-D-64) und 12 Teile Maleinsäureanhydrid
5 wurden unter Stickstoff in einem Autoklaven vermischt und
mit 0,01 Gew.% 8-Bromstyrol, bezogen auf die Reaktions-
mischung, versetzt. Der Autoklav wurde dann 4 Stunden auf
250°C erhitzt. Danach überführte man den Autoklaveneinhalt
in einen Destillierkolben und befreite ihn bei einem Druck
10 von 1,3 mbar und einer Badtemperatur von bis zu 200°C von
leichtflüchtigen Anteilen.

Der Destillationsrückstand wurde dann bei 150 bis 200°C
einer Druckfiltration unterworfen. Vom Filtrat wurde die
15 Verseifungszahl bestimmt. Verseifungszahl: 98

Die folgenden Beispiele wurden analog Beispiel 1 durchge-
führt, dabei wurde jedoch die Konzentration des Zusatz-
stoffs bzw. der Zusatzstoff selbst geändert.

20

Beispiel	Zusatzstoff	Konzen- tration	Versei- fungs- zahl
2	8-Bromstyrol	0,1 Gew.%	103
25 3	1,4-Benzochinon	0,01 Gew.%	87
4	1,4-Benzochinon	0,05 Gew.%	90
5	1,4-Benzochinon	0,1 Gew.%	95
6	1,4-Benzochinon	0,2 Gew.%	100
30 Vergleichs- beispiele			
7	2,4-Di-t-butylphenol	0,01 Gew.%	78
8	2,6-Di-t-butylphenol	0,01 Gew.%	85
9	Benzylbromid	0,1 Gew.%	84
10	kein Zusatz	-	79

35